

# MANUFACTURE OF CHROMIUM (III) COMPOUND

**Patent number:** JP59102821  
**Publication date:** 1984-06-14  
**Inventor:** JIEEMUZU FURETSUCHIYAA UORUZAA; JIYON  
AINKATSUPU CHIYOI  
**Applicant:** ALLIED CHEM  
**Classification:**  
**- international:** C01B11/18; C01B25/37; C01G37/00; C01G37/04;  
C01G37/08; C07C51/41; C01B11/00; C01B25/00;  
C01G37/00; C07C51/41; (IPC1-7): C01G37/00  
**- european:** C01B11/18; C01B25/37; C01G37/00; C01G37/04;  
C01G37/08; C07C51/41B  
**Application number:** JP19830217640 19831118  
**Priority number(s):** US19820442550 19821118

Also published as:



US4528175 (A)

Report a data error he

Abstract not available for JP59102821

Abstract of corresponding document: **US4528175**

A process of preparing chromium (III) compounds from chromate and/or dichromate salts by forming a mixture of such salts, an acid, water and a reducing agent. Additional acid is added to the mixture which then cooled selectively precipitating the salt of the anion of the acid and the cation of the chromate and/or dichromate salts which is separated from the solution containing the desired chromium (III) compound.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—102821

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 G 37/00

識別記号

庁内整理番号  
7202—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)6月14日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ クロム (Ⅲ) 化合物の製法

⑯ 特 願 昭58—217640

⑰ 出 願 昭58(1983)11月18日

優先権主張 ⑱ 1982年11月18日 ⑲ 米国(US)  
⑳ 442550

㉑ 発 明 者 ジェームズ・フレッチャーズ・ウ  
オルザー  
アメリカ合衆国ニューヨーク州  
13152 スカニーテレス・ウエス  
ト・レイク・ロード (番地な  
し)

㉒ 発 明 者 ジョン・アインカツプ・チヨイ  
アメリカ合衆国オハイオ州4308  
5 ワージントン・ロッチネス・  
アベニュー914

㉓ 出 願 人 アライド・コーポレーション  
アメリカ合衆国ニュージャージ  
ー州モーリス・カウンティ・モ  
ーリス・タウンシップ・コロン  
ビア・ロード・アンド・パーク  
・アベニュー (番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外4名

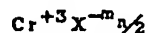
明 細 書

1. [ 発 明 の 名 称 ]

クロム (Ⅲ) 化合物の製法

2. [ 特 許 請 求 の 範 囲 ]

(1) クロム酸塩および/または重クロム酸塩か  
ら、クロム酸塩および/または重クロム酸塩の陽  
イオンを実質的に含有していない、式:



(式中、Xは一価、二価または三価の陰イオン  
であり;

mは1、2または3であり;そして

nは、mが3のときはnは2であり、mが2  
のときはnは3であり、あるいはmが1のとき  
nは6である)

で表わされるクロム (Ⅲ) 塩の製法であつて、

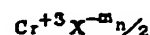
A) 一種またはそれ以上のクロム酸塩および  
/または重クロム酸塩、水、還元有効な量の還  
元剤および少なくとも理論量の式  $\text{HmX}^{-m}$  の酸よ  
りなる反応混合物をつくり、これによつて+6の

状態の上記クロムの全部または一部を+3の状態  
に還元し;

B) 上記反応混合物を冷却し、これによつて  
実質的に全ての上記一種またはそれ以上のクロム  
酸塩および/または重クロム酸塩の対イオンおよ  
び上記酸の陰イオンの塩を上記反応混合物から選  
択的に沈でんさせ;そして

C) 上記段階B)の沈でんした塩を上記反応混  
合物から分離し、これによつて沈でん塩を実質的  
に含有していない  $\text{Cr}^{+3}\text{X}^{-m}n/2$  の水溶液を形成  
する、工程よりなる上記の方法。

(2) クロム酸塩および/または重クロム酸塩か  
ら、クロム酸塩および/または重クロム酸塩の陽  
イオンを実質的に含有していない、式:



(式中、Xは一価、二価または三価の陰イオン  
であり;

mは1、2または3であり;そしてnは、

mが3のときはnは2であり、mが2のとき

は  $n$  は 3 であり、そして  $m$  が 1 のときは  $n$  は 6 である)

で表わされるクロム(Ⅵ)塩の製法であつて、

A) 上記のクロム酸塩および/または重クロム酸塩、水、還元の有効な量の還元剤および少なくとも理論量の式  $HmX^m$  の酸よりなる反応混合物をつくり、実質的に全ての +6 の状態のクロムを +3 の状態に還元するのに十分な時間および温度で上記混合物を反応させ、

B) 段階A)の混合物へ、段階A)で使用したのと同じの酸、あるいはこのような酸をその場で形成しうる無水物を、上記混合物が混合物中の  $Cr^{+3}$  および他の陽イオンの量に等しいかまたはこれより多い量の上記酸を含有するような量で、添加し;

C) 上記反応混合物を冷却し、これによつて実質的に全ての上記のクロム酸塩および/または重クロム酸塩の陰イオンおよび上記酸の陰イオンの塩を上記反応混合物から選択的に沈でんさせ; そして

D) 上記の沈でんした塩を上記反応混合物か

(8)  $HmX^m$  が  $HF$ 、 $HCl$ 、 $HBr$  および  $HI$  よりなる群から選択したものである、特許請求の範囲第(2)項記載の方法。

(9)  $HmX^m$  が  $HCl$  である、特許請求の範囲第(8)項記載の方法。

04 上記クロム酸塩および/または重クロム酸塩がアルカリまたはアルカリ土類金属の塩である特許請求の範囲第(2)項記載の方法。

### 3. [発明の詳細な説明]

本発明はクロム(Ⅵ)化合物をクロム酸塩および/または重クロム酸塩から製造する方法に関する。さらに詳しくは、本発明はクロム酸塩および/または重クロム酸塩の陽イオンを本質的に含有していないクロム(Ⅵ)化合物の製法に関する。

近年、クロム(Ⅵ)化合物の用途が広がり、これらの材料の重要性はますます高まつてきた。たとえば、塩化クロムは触媒およびクロムの有機化合物の製造の際の先駆物質として有用であることが見出された。同様に、クロム金属が高純度の塩化第二クロムから製造しうる方法が開発された。塩

から分離し、それによつて上記塩を実質的に含有していない  $Cr^{+3}X^{m-3/2}$  の水溶液を形成する、工程よりなる上記の方法。

(3) さらに、沈でん量の水を上記段階D)の水溶液から除去し、この溶液を  $Cr^{+3}X^{m-3/2}$  が選択的に沈でんするのに十分な温度に冷却し、そしてこの沈でんした  $Cr^{+3}X^{m-3/2}$  を上記母液から分離する、工程よりなる特許請求の範囲第(2)項記載の方法。

(4) 上記還元剤を、その酸化生成物が気体である還元剤よりなる群から選択する、特許請求の範囲第(3)項記載の方法。

(5) 上記還元剤を、メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸、一酸化炭素および過酸化物よりなる群から選択する、特許請求の範囲第(4)項記載の方法。

(6) 上記還元剤がメタノールである、特許請求の範囲第(5)項記載の方法。

(7) 少なくとも理論量の上記還元剤を用いる、特許請求の範囲第(2)項記載の方法。

化第二クロムの使用に基づくナサ(NASA)のレドックスエネルギーシステムの開発は、この化合物の新しい安価な製法への関心に拍車をかけた。

クロム(Ⅵ)化合物、たとえば塩化第二クロム、のいくつかの製法が提案された。しかしながら、これらの化合物、特に塩化第二クロムは、実験室または限定パイロットプラントの規模でも、従来製造がかなり難しかつ多大の費用をかけて製造された物質であつた。たとえば、塩化第二クロムを製造するこのような一つの方法では、この物質は、塩素ガスをフエロクロムまたはクロム金属上に高温で通過させることによつて製造する。しかしながら、この方法にはいくつかの欠点があり、その中で最も重大な欠点は、たいへん効率が悪く、時間、経費および労力を非常に要することである。

他のコストが高く非効率的な塩化第二クロムの製法では、出発物質として酸化第二クロムまたはクロム酸を使用している。米国特許第 3,309,172 号に記載のこのような方法の一つでは、塩化第二クロムを、酸化第二クロム、一酸化炭素および塩

素ガスを不活性粒状物質の存在下高温で反応させることによつて製造している。米国特許第3,305,303号に記載の別のこのような方法では、塩化第二クロムを、酸化第二クロムと塩素および炭素と反応させることによつて製造している。文献には、塩化第二クロムは、塩酸の存在下クロム酸をメタノールで還元するかあるいは酸化第二クロムを塩酸と反応させることによつても製造しうることが記されている。出発物質として酸化第二クロムまたはクロム酸を使用するこれらの従来の技術法にはいくつかの特有の欠点があり、それらの主なものは、所望生成物の製造コストが非常に高く、そのため経済的に使用しうるのは、少量の所望生成物のみか、その上特殊な状態の限られた種類のみである。コストが高いのは、クロム鉱石を所望のクロム酸および／または酸化第二クロム先駆物質に変える必要があるためである。クロム鉱石からのクロム酸および酸化第二クロムの製造には、焙焼および浸出操作で鉱石をクロム酸ナトリウム、すなわちイエローリカー、に変え、クロム

酸ナトリウムを硫酸で酸化して重クロム酸ナトリウム溶液を得、次いで結晶化しそして得られた固体を乾燥して無水重クロム酸ナトリウムを得；そして重クロム酸ナトリウムを炭素または硫酸で還元して酸化第二クロムまたは重クロム酸ナトリウムと硫酸との組合せを得てクロム酸を生ぜしめることが含まれている。

時間、装置およびコスト共に好ましく経済的なクロム(Ⅵ)化合物へのルートは、クロム鉱石から直接あるいはクロム酸ナトリウムまたは重クロム酸ナトリウムから直接のものであり、これによつて経費と時間のかかるクロム鉱石転化工程が避けられることは明らかである。しかしながら、所望のクロム(Ⅵ)化合物を不純物、主にナトリウム陽イオン、から分離するのが不可能であるため、あるいはこのような分離に問題にならない程多くの時間、コスト、労力および装置を要するために、今までこれらの従来技術法のどれもが塩化第二クロムの製造に使われなかつた。

本発明では、クロム酸塩および／または重クロ

ム酸塩から、クロム酸塩および／または重クロム酸塩の陽イオンを実質的に含有していない、式：



(式中、Xは一価、二価または三価の有機または無機陰イオンであり；

mは1、2または3であり；そしてnは、

mが3のときはnは2であり、mが2のときはnは3であり、そしてmが1のときはnは6である)

で表わされるクロム(Ⅲ)塩の製法において、

A) 一種またはそれ以上のクロム酸塩および／または重クロム酸塩、水、還元剤に有効な量の還元剤および少なくとも理論量の式  $HmX^{-m}$  の酸よりなる反応混合物をつくり、これによつて+6の状態の上記クロムの全部または一部を+3の状態に還元し；

B) 上記反応混合物を冷却し、これによつて実質的に全ての上記一種またはそれ以上のクロム酸塩および／または重クロム酸塩の対イオンおよ

び上記酸の陰イオンの塩を上記反応混合物から選択的に沈でんさせ；そして、

C) 上記工程B)の沈でんした塩を上記反応混合物から分離し、それによつて沈でん塩を実質的に含有していない  $Cr^{+3} \cdot X^{-m} n/2$  の水溶液を形成する、

工程よりなる上記の方法を提供する。固体  $Cr^{+3} \cdot X^{-m} n/2$  を形成するために、水を工程C)の溶液から除去し、そして得られた溶液を、一種またはそれ以上のクロム酸塩および／または重クロム酸塩を実質的に含んでいない  $Cr^{+3} \cdot X^{-m} n/2$  が沈でんするまで、冷却する追加の工程を用いることができる。

本発明の方法の第一工程で、クロム酸塩および／重クロム酸塩中に存在する+6の状態のクロムを、水および式  $HmX^{-m}$  の酸の存在下で還元剤に有効な量の適当な還元剤と反応させることによつて+3の状態に還元する。

ここで使用しているように、「クロム酸塩および／または重クロム酸塩」とは、全部または一部

が水に可溶性のクロム酸塩または重クロム酸塩を含む塩である。そのような塩としてはアルカリ金属のクロム酸塩および／または重クロム酸塩、たとえばクロム酸ナトリウム、重クロム酸ナトリウム、クロム酸カリウム、重クロム酸カリウム等がある。またそのような有用なクロム酸塩および／または重クロム酸塩としてはアルカリ土類金属の塩類、たとえばクロム酸バリウム、重クロム酸バリウム、クロム酸カルシウム、重クロム酸カルシウム、クロム酸マグネシウム、重クロム酸マグネシウム、クロム酸ストロンチウム、重クロム酸ストロンチウム等がある。本発明の方法において使用するのが好ましいのは、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩である。特に好ましいのはアルカリ金属の塩であり、ナトリウムおよびカリウムの塩が最も好ましい。

ここで使用するように「適当な還元剤」とは、このような条件下で+6の状態のクロムを+3の状態に還元しうる還元剤である。有用な従来の還元剤はメタノール、エタノール、n-プロパノール

である。本発明の好ましい具体例では、実質的に全てのクロム(+6)がクロム(+3)に還元され、そしてそのような具体例では還元をなしとげるのに十分な量の還元剤を用いている。この技術分野に熟練した人々には明かなようにこのような量は用いる還元剤の種類によつて変わり、特定の還元反応の理論量に基づく。特に好ましい具体例では、少なくとも理論量の還元剤を用い、最も好ましい具体例では、わずかに過剰の還元剤を反応混合物中の還元剤と反応しうる還元性不純物を考慮に入れて使用し、本質的に完全な還元を確実に行なう。選択した還元剤、すなわちメタノール、ギ酸、過酸化物等、の酸化生成物が最終生成物を汚さない、かつ未反応の還元剤を生成物から二重、三重、四重等に除去することのできる本発明のこれらの具体例では、過剰の還元剤を使用しうる。

還元工程は水および式：



(式中、mは上記の通りである)

ル、塩酸、ヒドラジン、水素ガス、ホルムアルデヒド、ギ酸、一酸化炭素、過酸化物、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドロキシルアミンおよび+6の状態のクロムを+3の状態のクロムに還元しうるものが知られている還元剤のような他のものである。好ましい還元剤は、酸化反応生成物が反応生成物を汚さないものである。そのような好ましい還元剤には、酸化反応生成物が気体の還元剤、たとえばメタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸、一酸化炭素、過酸化物等がある。本発明で使用するのに特に好ましい還元剤はメタノールである。還元剤に加えて、種々の還元触媒を反応混合物に加えて反応動力学を高めることができる。このような触媒はこの技術分野に熟練した人々によく知られており、塩化銀、塩化鉛および貴金属たとえばプラチナおよびパラジウムのような物質がある。

還元は、還元の有効な量の還元剤で行なう。ここで使用しているように、「還元の有効な量」とは、反応混合物中に存在する+6の状態のクロムの全部または一部を+3の状態に還元することが

の酸の存在下でも行なわれる。この酸の目的には二つの面がある。ある還元反応はpHによつて変わり、上記の酸によつて与えられたプロトンはpHを調節して最適な反応動力学となるようにする。酸の第二の作用は、+3のクロム反応生成物に対するおよび不活性ナトリウム陽イオンに対する対イオンを提供することである。これらの両作用を成しとげるのに十分な酸の量をここでは「理論量」と呼んでいる。従つて、目ざす反応生成物が硫酸第二クロムであるとする、選択する酸は硫酸であり、両作用を成しとげるのに十分な量を加える。同様に、塩化第二クロムが所望の反応生成物であるとする、選択する酸は理論量の塩酸となる。全部の酸を工程の初めに加えて両作用を行なわせることも、あるいは十分な酸を必要に応じて加えることもできる。たとえば、本発明の方法のやり方として、還元反応混合物のpHを調節するのに十分な酸を工程の初めに添加し、そして還元反応の完了後に対イオンを与えるのに十分な量の酸を添加することができる。あるいは別に、両作用を成

しとげるのに十分な量の酸を還元反応の前に、あるいは還元反応中でも添加することができる。本発明の好ましい具体例としては、酸を必要に応じて添加するものである；反応混合物のpHを調節するのに十分な量の酸を初めに加え、そして還元反応の完了と同時に、還元工程で用いたのと同じ、あるいはその場でこのような酸を形成しうる薬剤を、混合物へ好ましくは周囲温度、すなわち0°〜約35°にて混合物が酸を混合物中の  $Cr^{+3}$  および他の陽イオンの量に等しいかまたはこれより多い量の酸の陰イオンを含有するような量で、添加する。必ずしも無水物である必要はないが、酸は過度の量の水を含んでいない方が好ましい。従つて、これらの好ましい具体例では、反応混合物の水の含有量は、次の工程での溶液からの実質的に全てのクロム酸塩および／または重クロム酸塩対イオンおよび酸の陰イオンの選択的結晶化を妨げるほどふやさない。本発明の好ましい具体例では酸の中の水の量は上記の結果が得られるように十分に少ない。上述のように、第一および第二工程

ナトリウムイオンの量によつて決まる。本発明の好ましい具体例では、還元工程中の  $Cr^{+3}$  と他の陽イオンとの合計の当量に対する対イオンの当量の比に基づいて、少なくとも理論量の酸を用いる。

還元反応温度は特に限定されず、-15°またはそれ以下から約100°または水性反応混合物の沸点までで変化させうる。便宜上、反応は通常室温で行なう。しかしながら、反応時間が遅い場合、温度をより高くして反応速度を速めることができる。反応圧も特に限定されず、大気圧より低い圧力、大気圧および過圧下で行ないうる。やはり便宜上、還元反応は通常自己圧で行なう。

反応時間は、用いる個々の還元剤、反応温度等の効果のようなファクターによつて、瞬時から1日以上の間で変化させうる。通常、反応は反応体の接触後約2〜3秒ないし約3〜4時間内に生じるであろう。

還元反応の完了と理論量の酸の添加の後、反応混合物を冷却すると、実質的に全てのクロム酸塩および／または重クロム酸塩対イオンおよび酸の

を合せてもよく、混合物のpHを調節しかつ十分な陰イオンを与えるのに十分な量の酸を還元の前あるいは還元中に添加することができる。適当な酸としては  $HCl$ 、 $H_2SO_4$ 、 $HI$ 、 $H_2CO_3$ 、 $H_3PO_4$ 、 $HF$ 、 $HBr$ 、 $H_2C_2O_4$  等がある。好ましい酸は  $HCl$ 、 $HBr$ 、 $HF$  および  $HI$  であり、主として、一般的にハロゲン化第二クロム、特に塩化第二クロムが商業的に最も重要なものであるという理由で、これらの好ましい酸の中では  $HCl$  が本発明で使用するのに特に好ましい。酸は、その場での水との反応による化合物または混合物の添加によつて、反応混合物へ添加することもできる。たとえば、三酸化イオウ、五酸化リン、二酸化炭素、酸化二窒素等を水性反応混合物へ添加してその場で各々硫酸、リン酸、炭酸および硝酸を形成することができる。

用いる酸の量は、反応混合物のpHを望み通りに調節しかつ十分な量の対イオンを与えるのに十分な量であるべきである。必要な対イオンの量は、対イオンの原子価と反応混合物中のクロムおよび

陰イオンの塩が反応混合物から選択的に結晶化する。本発明の好ましい具体例は、混合物を約25°より低い温度に冷却するものであり、特に好ましい具体例は混合物を約10°より低い温度に冷却するものである。これらの特に好ましい具体例の中で最も好ましいのは、反応混合物を約0°〜約10°の温度に冷却する具体例である。結晶化した塩は遠心分離、戸過等のような通常の方法によつて反応混合物から都合よく分離できて、実質的に陽イオンを含んでいない  $Cr^{+3} X^{-m} \frac{m}{2}$  の水溶液が得られる。本発明の好ましい具体例では上記陽イオンの量は、結晶の全重量に基づいて、約3重量%より少ない量であり、特に好ましい具体例では、クロム酸塩および／または重クロム酸塩先駆物質の約2重量%より少ない量である。最も好ましいのは、上記陽イオンの量が約1重量%より少ない量の具体例である。これを実施するのに有用な分離法および装置は、この技術分野において周知であり、ここに詳細に記さない。

固体  $Cr^{+3} X^{-m} \frac{m}{2}$  は、水性生成物から、単に

通常の結晶化法によつて都合よく回収することができる。たとえば、溶液中の  $\text{Cr}^{+3}\text{X}^{-m}\text{H}_2\text{O}/2$  の選択的結晶化を行なうのに十分な水の量とここで定数している、比でんに有効な量の水を、系から都合のよい方法、たとえば系を大気圧または減圧下で沸とうさせることによつて除去することができる。十分な量の水の除去の後、反応混合物を冷却し、結晶化した  $\text{Cr}^{+3}\text{X}^{-m}\text{H}_2\text{O}/2$  を、前の工程でクロム酸塩および/または重クロム酸塩対イオンのおよび酸の陰イオンの塩を水溶液から分離するのに使用したのと実質的に同じ方法を用いて、回収することができる。

本方法に従つて製造した  $\text{Cr}^{+3}\text{X}^{-m}\text{H}_2\text{O}/2$  塩は、この技術分野に熟練した人々には周知の多くの様々な用途を有している。たとえば、そのうちの一つである塩化第二クロムは、触媒、クロム金属およびクロムの有機化合物の製造の際の先駆物質として使用しうる。塩化第二クロムは最近ナサが開発した効率的な燃料電池にも使用できる。

本発明をさらに詳しく説明するために以下に実

施例を示す。

#### 実施例 I

##### 塩化第二クロムの製造

クロム酸ナトリウム(100g)を、 $\text{H}_2\text{O}$  78gと36g  $\text{HCl}$  63gとの混合物へ溶解した。この溶液へ、約20gの99.3%メチルアルコールを徐々に加えた。次にこの溶液を500ml容量の洗気瓶に移した。この系の温度を約8~10℃に下げ、氷浴でこれに保持した。この瓶に理論量の無水塩化水素ガスを入れた。塩化水素ガスの導入の完了直後、洗気瓶の内部の温度は14℃であり、洗気瓶内の溶液は粘稠なスラリーであつた。スラリーをガラス濾過器に通して濾過した。回収した結晶はほとんど結晶質のものであり、本質的に塩化第二クロム(+3)が結晶したのではないことを示すごく薄い緑色がついていた。塩化ナトリウムと確認された結晶が理論収量の約95.5%で得られた。集めた濾液の体積は約297mlであつた。塩化第二クロムを含む濾液を沸とうし、全体積約120mlに濃縮した。この濃縮した塩化第

二クロム溶液を空気中で約30℃に冷却すると塩化第二クロムの沈殿が生じ、これによつてスラリーが形成された。塩化第二クロムのスラリーをガラス濾過器に通して濾過した。回収した塩化クロムの重さは119gであり、これは理論収量の約72.3%であつた。分析すると塩化第二クロムであり、約2.06%のみの  $\text{Na}^+$ を含んでいた。

#### 実施例 II~IX

##### 塩化第二クロムの製造

実施例 I の手順を用いて種々の還元剤を次の表 I に示す塩化第二クロムの製造に使つた。

実施例	表 I			還元剤
	クロム酸ナトリウム	$\text{H}_2\text{O}$	36% $\text{HCl}$	
I	100g	78g	63g	ギ酸86g
II	200g	156g	126g	ホルムアルデヒド60g
III	100g	78g	63g	過酸化水素60g
IV	50g	39g	31.5g	一酸化炭素26.5g
V	25g	19.5g	15.78g	塩化水素33.78g
VI	200g	156g	125g	1-プロピール226g
VII	75g	58.5g	47.5g	エタノール64.5g
VIII	50g	39g	31.5g	無水酸化ナトリウム9g
IX	25g	11.5g	15.78g	水素1g

表 I にあげた試薬の反応の後、無水塩化水素を反応混合物に入れて、実施例 I の手順に従つて塩化第二クロムを得ることができる。

#### 実施例 X

##### 硫酸第二クロムの製造

冷却器および付加漏斗を備えた反応容器に、100gのクロム酸カリウム、78gの  $\text{H}_2\text{O}$  および15gの98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ を入れた。この溶液へ、約20gの99.3%メチルアルコールを徐々に加えた。反応容器を氷浴中に置き、系の温度を約8~10℃に下げた。そのまま溶液は粘稠な塩化カリウムスラリーに変わつた。ガラス濾過器へ通したスラリーおよび回収濾液を沸とうして濃縮した。この濃縮した硫酸第二クロム溶液を空気中で約30℃に冷却すると硫酸第二クロムが結晶化した。次にこれをガラス濾過器で濾過して硫酸クロムを集めた。

#### 実施例 XI

##### 硝酸第二クロムの製造

冷却器および付加漏斗を備えた反応容器に、

100gのクロム酸ナトリウムおよび63gの29%  $\text{HNO}_3$  を入れた。この溶液へ、約20gの99.3%メチルアルコールを徐々に加えた。この反応容器を氷浴中に置き、系の温度を約8~10℃に下げた。そのまま、溶液は粘稠な硝酸ナトリウムスラリーになった。スラリーをガラス濾過器で濾過し、濾液を沸とうして濃縮した。この濃縮した硝酸第二クロム溶液を空気中で約30℃に冷却すると、硝酸第二クロムが結晶化して別のスラリーを形成した。硝酸第二クロムスラリーをガラス濾過器に通して濾過し、硝酸第二クロム結晶を集めた。

## 実施例 XII

## 臭化第二クロムの製造

冷却器および付加漏斗を備えた反応容器に、100gのクロム酸カルシウム、78gの $\text{H}_2\text{O}$ および140gの36%  $\text{HBr}$  を入れた。この溶液へ、約20gの99.3%メチルアルコールを徐々に加えた。次に反応容器を氷浴中に置き、系の温度を8~10℃に下げた。そのまま、溶液は粘

稠した。濃縮した臭化第二クロム溶液を空気中で約30℃に冷却し、臭化第二クロムを結晶化して別のスラリーを形成し、これをステンレス鋼ガラス濾過器に通して濾過して、臭化第二クロム結晶を回収した。

## 実施例 XV

## 酢酸第二クロムの製造

冷却器および追加の漏斗を備えた反応容器へ、100gのクロム酸ナトリウム、78gの $\text{H}_2\text{O}$ および130gの氷酢酸を入れた。この混合物へ、約90gの95%エチルアルコールを徐々に加えた。反応容器を氷浴中に置き、系の温度を約8~10℃に下げた。反応容器中の溶液は酢酸ナトリウムの粘稠なスラリーになった。スラリーをガラス濾過器へ通して濾過した。集めた濾液を沸とうして濃縮し、約30℃へ冷却し、酢酸第二クロムスラリーを形成した。酢酸第二クロムスラリーをガラス濾過器に通して濾過して、酢酸第二クロム結晶を回収した。

## 実施例 XVI

稠な臭化カルシウムスラリーになった。スラリーをガラス濾過器に通して濾過し、濾液を沸とうして濃縮した。この濃縮した臭化第二クロム溶液を30℃に冷却すると、臭化第二クロムが結晶化してスラリーを形成した。臭化第二クロムスラリーを次にガラス濾過器に通して濾過して結晶化臭化第二クロムを回収した。

## 実施例 XVII

## 弗化第二クロムの製造

冷却器および付加漏斗を備えたポリエチレンの反応容器へ、100gのクロム酸ナトリウム、78gの $\text{H}_2\text{O}$ および35gの36%水性  $\text{HF}$  を入れた。この混合物へ、約20gの99.3%メチルアルコールを徐々に加えた。この溶液を500ml容量のポリエチレンの洗瓶に移し、系の温度を氷浴で約8~10℃に下げた。この瓶に、理論量の無水 $\text{HF}$  ガスを入れた。 $\text{HF}$  ガスの注入完了と同時に、洗瓶中の溶液は粘稠な弗化ナトリウムスラリーに変わつた。このスラリーをステンレス鋼のガラス濾過器に通して濾過し、スラリー濾液を沸とうし

## リン酸第二クロムの製造

冷却器および付加漏斗を備えた反応容器へ、100gのクロム酸バリウム、78gの $\text{H}_2\text{O}$ および183gの98%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  を入れた。この混合物へ、約20gの99.3%メチルアルコールを徐々に加えた。反応容器を氷浴中に置き、系の温度を約8~10℃に下げた。反応容器中の溶液は粘稠なリン酸バリウムスラリーに変わり、これをガラス濾過器で濾過した。濾液を冷却し、沸とうして濃縮した。この濃縮したリン酸第二クロム溶液を空気中で約30℃に冷却して、リン酸第二クロムスラリーを形成した。リン酸第二クロムスラリーをガラス濾過器に通して濾過して、リン酸第二クロム結晶を回収した。

## 実施例 XVIII


## ヨウ化第二クロムの製造

冷却器および付加漏斗を備えた反応容器へ、100gのクロム酸カルシウムおよび840gの47%  $\text{HI}$  を入れた。この溶液へ、約20gの99.3%メチルアルコールを徐々に加えた。反応



混合物を濃縮し、系の粘度を氷浴中で約8〜10℃に下げて、ヨウ化カルシウムスラリーを形成した。スラリーをガラス戸過器に通して戸過し、戸液およびヨウ化カルシウム結晶を集めた。戸液を沸とうして濃縮し、空気中で約30℃に冷却してヨウ化第二クロムスラリーを形成した。ヨウ化第二クロムスラリーをガラス戸過器に通して戸過して、ヨウ化第二クロム結晶を回収した。

特許出願人      アライド・コーポレーション

代 理 人      弁 理 士      湯 淺 恭 三   
(外4名)